```
3/5/1
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.
             **Image available**
014099990
WPI Acc No: 2001-584204/200166
XRAM Acc No: C01-173236
  Hair dye composition comprising a direct dye, has markedly hair dyeing
  power, less color fade over time and does not undergo a change in color
  shade of the dye even after storage
Patent Assignee: KAO CORP (KAOS
Inventor: MATSUNAGA K; MIYABE H; OHASHI Y; SAITO Y; TOTOKI S
Number of Countries: 027
                          Number of Patents: 014
Patent Family:
                                                              Week
                              Applicat No
                                              Kind
                                                     Date
Patent No
              Kind
                      Date
                                                   20010315
                                                             200166
               A2
                   20010919
                              EP 2001106318
                                               Α
EP 1133975
                              JP 200076638
                                               Α
                                                   20000317
                                                             200171
                   20010926
JP 2001261534
               Α
                                               Α
                                                   20000407
                                                             200176
                              JP 2000107180
JP 2001288055
               Α
                   20011016
                                                   20000407
                                                             200176
                              JP 2000107188
                                               Α
JP 2001288056
               A
                   20011016
                                                   20000407
                                                             200176
                   20011016
                              JP 2000107189
                                               A.
JP 2001288058
                                                   20000407
                                                             200176
                              JP 2000107190
                                               Α
                   20011016
JP 2001288059
                                                   20000407
                                                             200202
JP 2001328925
                   20011127
                              JP 2000107178
                                               A
                              JP 2000107187
                                               Α
                                                   20000407
                                                             200202
JP 2001328929
               Α
                   20011127
                   20011127
                                                   20000627
                                                             200202
                              JP 2000193184
                                               Α
               Α
JP 2001328930
                                                   20000627
                                                             200208
                              JP 2000193180
                                               Α
JP .2002012532
                   20020115
                                                   20000627
                                                             200208
                                               Α
JP 2002012524
                   20020115
                              JP 2000193177
                              JP 2000193178
                                                   20000627
                                                             200208
JP 2002012525
               Α
                   20020115
                                                   20000627
                                                             200208
                   20020115
                              JP 2000193188
                                               Α
JP 2002012527
               Α
                                                   20000627
                                                             200208
                   20020115
                              JP 2000193181
                                               Α
JP 2002012529
Priority Applications (No Type Date): JP 2000193188 A 20000627; JP
  200076009 A 20000317; JP 200076637 A 20000317; JP 200076638 A 20000317;
  JP 200076668 A 20000317; JP 2000107178 A 20000407; JP 2000107180 A
  20000407; JP 2000107187 A 20000407; JP 2000107188 A 20000407; JP
  2000107189 A 20000407; JP 2000107190 A 20000407; JP 2000193177 A 20000627
    JP 2000193178 A 20000627; JP 2000193180 A 20000627; JP 2000193181 A
  20000627; JP 2000193184 A 20000627
Patent Details:
                                      Filing Notes
Patent No Kind Lan Pg
                          Main IPC
              A2 E 113 A61K-007/13
EP 1133975
   Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
   LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR
                      8 A61K-007/13
JP 2001261534 A
                     11 A61K-007/13
JP 2001288055 A
JP 2001288056 A
                     12 A61K-007/13
JP 2001288058 A
                     11 A61K-007/13
                     11 A61K-007/13
JP 2001288059 A
JP 2001328925 A
                     14 A61K-007/13
JP 2001328929 A
                     11 A61K-007/13
JP 2001328930 A
                     10 A61K-007/13
                      9 A61K-007/13
JP 2002012532 A
JP 2002012524 A
                      9 A61K-007/13
                      8 A61K-007/13
JP 2002012525 A
                     11 A61K-007/13
JP 2002012527 A
                      8 A61K-007/13
JP 2002012529 A
```

Abstract (Basic): EP 1133975 A2

NOVELTY - A hair dye composition comprising a direct dye of a specific formula.

DETAILED DESCRIPTION - A hair dye composition comprising as a direct dye, a compound represented by the formula (I).

R1=H, 1-3C alkyl group which may have a substituent or an aralkyl group;

R2=1-3C alkyl group which may have a substituent, an aralkyl group or a phenyl group which may have a substituent;

R3=H, halogen atom, 1-3C alkyl or 1-3C alkoxy;

R4=1-3C alkyl group or phenyl group which may have a substituent; R5=R3;

R6 and R7=1-3C alkyl;

R8=H, methyl or cyano group;

An-=anion.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a method of coloring the hair by applying to the hair the above composition.

USE - As a hair dye composition (claimed).

ADVANTAGE - The composition has markedly high hair dyeing power, exhibits excellent light resistance, washing resistance, perspiration resistance, friction resistance and heat resistance, and causes a less change in the color tone of the dye after storage.

pp; 113 DwgNo 0/0

Title Terms: HAIR; DYE; COMPOSITION; COMPRISE; DIRECT; DYE; MARK; HAIR; DYE; POWER; LESS; FADE; TIME; CHANGE; SHADE; DYE; EVEN; AFTER; STORAGE

Derwent Class: D21; E23

International Patent Class (Main): A61K-007/13

International Patent Class (Additional): C09B-044/02; C09B-055/00;

D06P-001/41; D06P-001/42; D06P-003/04; D06P-003/08

File Segment: CPI

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-261534 (P2001-261534A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ		. 5	f-7]-ト゚(参考)
A 6 1 K	7/13		A61K	7/13		4 C 0 8 3
D06P	3/04		D06P	3/04	В	4H057
	3/08	٠		3/08		

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 8 頁)

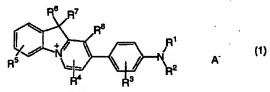
	·	
(21)出願番号	特願2000-76638(P2000-76638)	(71)出願人 000000918
		花王株式会社
(22)出顧日	平成12年3月17日(2000.3.17)	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10
	•	(72)発明者 松永 賢一
*	·	東京都墨田区文花2-1-3 花王株式
		社研究所内
•		(72)発明者 宮部 創
•		東京都墨田区文花2-1-3 花王株式
	· · ·	社研究所内
		(74)代理人 100068700
		弁理士 有賀 三幸 (外4名)
	•	
		最終頁に記

(54) 【発明の名称】 毛髪用染色剤組成物

(57)【要約】

【解決手段】 直接染料(1)を含有する毛髪用染色剤組成物。

【化1】



 $[R^1$ はH、(置換)低級アルキル基又はアラルキル基を示し、 R^2 は(置換)低級アルキル基、アラルキル基又は(置換)フェニル基を示し、 R^3 はH、ハロゲン原子、低級アルキル基、又は低級アルコキシ基を示し、 R^4 は低級アルキル基、又は(置換)フェニル基を示し、 R^5 はH、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を示し、 R^6 及び R^7 は低級アルキル基を示し、 R^8 はH、メチル基又はシアノ基を示し、 A^- はアニオンを示す。〕

【効果】 毛髪の染色力が極めて高く、経日による色落。

ちが少なく、かつ保存した場合でも剤の色調変化が少ない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 直接染料として次の一般式(1) 【化1】

(式中、R¹は、水索原子、置換基を有してもよい炭索数1~3のアルキル基、又はアラルキル基を示し、R²は、置換基を有してもよい炭索数1~3のアルキル基、アラルキル基、又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、

R³は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基、又は炭素数1~3のアルコキシ基を示し、 R⁴は、炭素数1~3のアルキル基、又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、

R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基、又は炭素数1~3のアルコキシ基を示し、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、炭素数1~3のアルキル基を示し、

 R^{8} は、水素原子、メチル基又はシアノ基を示し、 A^{-} は、アニオンを示す。〕で表される化合物を含有する毛髪用染色剤組成物。

【 請求項 2 】 更に酸化剤を含有する請求項 1 記載の毛 髪用染色剤組成物。

【請求項3】 更に酸化染料を含有する請求項1又は2 記載の毛髪用染色剤組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、染色力が極めて高く、毛髪に対し黄色系の蛍光色を極めて濃く付与することができ、経日による色落ちも少なく、かつ保存した場合でも剤の色調変化が少ない毛髪用染色剤組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】染毛剤は、使用される染料やメラニンの 脱色作用の有無などにより分類されるが、代表的な例と しては、アルカリ剤、酸化染料、及びニトロ染料等の直 接染料を含有する第一剤と、酸化剤を含有する第二剤か らなる2剤式の永久染毛剤、並びに、有機酸又はアルカ リ剤と、酸性染料、塩基性染料、ニトロ染料等の直接染 料を含有する1剤式の半永久染毛剤が知られている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の 永久染毛剤は、酸化染料の色調があまり鮮やかでなく、 一般に直接染料として用いられる鮮やかなニトロ染料 は、染毛直後は鮮やかではあるものの、経日での色落ち が著しく、すぐに色がくすんでしまうことが欠点であっ た (特開平6-271435号公報)。

【0004】また、最近直接染料として、カチオン基が 共役系に含まれる構造のいわゆるカチオン染料を含有す る染毛剤に関する報告があるが(特表平8-507545号公 報、特表平8-501322号公報、特表平10-502946号公報、 特開平10-194942号公報等)、これらは、染毛時に酸化 剤として一般的に使用される過酸化水素と混合すると分解してしまい、所期の染毛効果が得られなかったり、ア ゾ基(-N=N-)を基本とする共役系にカチオン基が含ま れる場合、永久染毛剤の必須成分であるアルカリ剤及び 還元剤に対して不安定であるという欠点を有しているこ とがわかった。

【0005】従って本発明は、毛髪の染色力が高く、経 日による色落ちが少なく、かつ保存安定性に優れ、保存 による剤の色調変化が少ない毛髪用染色剤組成物を提供 することを目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者は、ポリアクリロニトリル系繊維あるいは染着座席として酸残基をもつポリエステル又はポリアミド繊維を染着することが知られている(特開昭54-8626号公報)下記カチオン染料を毛髪用染色剤に適用すれば、染毛時に染料が分解することなく毛髪に対し強い蛍光の黄色系の色を極めて濃く付与することができ、優れた耐光性、耐洗浄性、耐汗性、耐摩擦性、耐熱性を示し、かつ組成物中で安定に存在し、製造直後と保存後の色調変化が少ないことを見出したものである。

【0007】すなわち本発明は、直接染料として次の一 般式(1)

[0008]

【化2】

【0009】〔式中、R¹は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~3のアルキル基、又はアラルキル基を示し、R²は、置換基を有してもよい炭素数1~3のアルキル基、アラルキル基、又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、R³は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基、又は炭素数1~3のアルコキシ基を示し、R⁴は、炭素数1~3のアルキル基、又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基、又は炭素数1~3のアルコキシ基を示し、R⁶及びR³は、同一又は異なって、炭素数1~3のアルキル基を示し、R⁶な、水素原子、メチル基又はシアノ基を示し、A゚は、アニオンを示す。〕で表される化合物を含有する

毛髪用染色剤組成物を提供するものである。

[0010]

【発明の実施の形態】化合物(1)は、特開昭54-8626号公報において、一定の合成繊維用染料として知られているものである。本発明では、この化合物(1)を毛髪用染色剤の直接染料として用いることにより、毛髪に対し緑がかった黄色から赤みがかった黄色の強い蛍光色を極めて沸く付与することができる。

【0011】一般式(1)において、R¹としては、例えば 水素原子、メチル基、エチル基、2-シアノエチル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-ヒドロキシエ チル基、ペンジル基等が挙げられる。

【0012】一般式(1)において、R²としては、メチル基、エチル基、2-シアノエチル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、ベンジル基、フェニル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、p-メトキシフェニル基等が挙げられる。

【0013】一般式(1)中、R3としては、水素原子、塩

素原子、メチル基、メトキシ基等が挙げられる。

【0014】一般式(1)中、R⁴としては、メチル基、エチル基、フェニル基、p-トリル基、p-クロロフェニル 基、p-メトキシフェニル基等が挙げられる。

【0015】一般式(1)中、R⁵としては、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

【0016】一般式(1)中、 R^6 及び R^7 としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。

【0017】一般式(1)において、A⁻で表されるアニオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラクロロ亜鉛酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン等が挙げられる。

【0018】本発明で用いられる直接染料(1)の具体例 としては、例えば以下に示す化合物が挙げられる。

[0019]

【化3】

【0020】直接染料(1)は、1種以上を使用することができ、またその他の直接染料を併せて使用することもできる。特に、赤色系及び背色系の染料との組み合わせにより、毛髪を深みのある光沢に優れた濃茶色又は黒色に染色することができる。

【0021】直接染料(1)以外の直接染料としては、例 えばペーシックブルー7 (C. I. 42595) 、ペーシックブ ルー26 (C. I. 44045) 、ペーシックブルー99 (C. I. 5605 9) 、ペーシックバイオレット10 (C. I. 45170) 、ペーシ ックバイオレット14 (C. I. 42515) 、ペーシックプラウ ン16 (C. I. 12250)、ベーシックブラウン17 (C. I. 1225 1)、ベーシックレッド 2 (C. I. 50240)、ベーシックレッド 2 (C. I. 50240)、ベーシックレッド 76 (C. I. 1224 5)、ベーシックレッド 118 (C. I. 12251:1)、ベーシックイエロー57 (C. I. 12719);特公昭58-2204号公報、特表平8-507545号公報等に記載されている塩基性染料などが挙げられる。

【0022】直接染料(1)の配合量は、全組成(2剤式 又は3剤式の場合は各剤の混合後。以下同じ。)中に0.01~20重量%が好ましく、更に0.05~10重量%、特に0.1~5重量%が好ましい。また他の直接染料を併用する場合には、直接染料(1)と合計したときの配合量が0.05~10重量%、特に0.1~5重量%が好ましい。

【0023】本発明の毛髪用染色剤組成物のpHは、6~11とするのが好ましく、特に8~11とするのが好ましい。pHを調整するためのアルカリ剤としては、通常用いられるもの、例えばアンモニア、有機アミン又はその塩が挙げられる。アルカリ剤の配合量は、全組成中に0.01~20重量%が好ましく、更に0.1~10重量%、特に0.5~5重量%が好ましい。

【0024】本発明の毛髪用染色剤組成物には酸化剤を配合することもでき、この場合、毛髪の脱色を同時に行うことができるため、より鮮やかな染毛が可能となる。酸化剤としては通常用いられるもの、例えば過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過ホウ酸ナトリウム等の過硫酸塩、過ホウ酸サトリウム等の過ホウ酸塩、過炭酸ナトリウム等の過炭酸塩、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸塩等が挙げられるが、特に過酸化水素が好ましい。酸化剤の配合量は、全組成中に0.5~10重量%、特に1~8重量%が好ましい。

【0025】また本発明の毛髪用染色剤組成物には、更に酸化染料を配合することもでき、この場合、酸化染料だけでは得難い蛍光を帯びた強い染色が可能となる。この場合の酸化剤としては、上記のものが用いられ、特に過酸化水素が好ましい。またこれらに代えてラッカーゼ等の酸化酵素を用いることもできる。酸化染料としては、通常酸化型染毛剤に用いられる公知の顕色物質及びカップリング物質を用いることができる。

【0026】顕色物質としては、例えばp-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、N-メチル-p-フェニレンジアミン、2-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-5-アミノトルエン、N,N-ピス-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、メトキシ-p-フェニレンジアミン、2-クロル-6-メチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノアニソール、N-(2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N-2-メト

キシエチルーp-フェニレンジアミン等の1種又は数種のNH2-基、NHR-基又はNHR2-基(Rは炭素数1~4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基)を有するp-フェニレンジアミン類;2,5-ジアミノピリジン誘導体、4,5-ジアミノピラゾール誘導体;p-アミノフェノール、2-メチルー4-アミノフェノール、N-メチルーp-アミノフェノール、3-メチルー4-アミノフェノール、2,6-ジメチルー4-アミノフェノール、2,5-ジメチルー4-アミノフェノール、2,5-ジメゲルー4-アミノフェノール類、0-アミノフェノール類、0-フェニレンジアミン類、4,4'-ジアミノフェニルアミン、ヒドロキシプロピルビス(N-ヒドロキシエチルーp-フェニレンジアミン)等、及びその塩が挙げられる。

【0027】また、カップリング物質としては、例えば 1-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒ ドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2-メチルフェノール、5-(2'-ヒドロキシエチル アミノ)-2-メチルフェノール、2,4-ジアミノアニソー ル、m-トルイレンジアミン、レゾルシン、m-フェニレン ジアミン、ロアミノフェノール、4-クロロレゾルシン、 2-メチルレゾルシン、2,4-ジアミノフェノキシエタノー ル、2.6-ジアミノピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピ リジン、4-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインド ール、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、2-アミノ-4,6-ジヒドロキシピ リミジン、4-アミノ-2,6-ジヒドロキシピリミジン、4,6 -ジアミノ-2-ヒドロキシピリミジン、1.3-ピス(2.4-ジ アミノフェノキシ)プロパン等、及びその塩が挙げられ る。

【0028】これらの顕色物質及びカップリング物質は、それぞれ1種以上を使用することができ、その配合量は特に限定されないが、全組成中に0.01~20重量%、特に0.5~10重量%が好ましい。

【0029】本発明の毛髪用染色剤組成物には、更にインドール類、インドリン類に代表される自動酸化型染料、ニトロ染料、分散染料等の公知の直接染料を加えることもできる。

【0030】また本発明の毛髪用染色剤組成物にアニオン基剤(アニオン性活性剤、アニオン性ポリマー、脂肪酸など)を加える場合には、「アニオン基剤のイオン活量濃度≤8」となるようにすることが好ましい。ここで、イオン活量濃度とは、「モル濃度×イオン価数」を意味する。【0031】本発明の毛髪用染色剤組成物に、ポリオール類又はポリオールアルキルエーテル類、カチオン性又は両性ポリマー類、シリコーン類を加えると均一な染毛が得られるとともに、毛髪の化粧効果を改善することができ好ましい。

【0032】本発明の毛髪用染色剤組成物には、上記成

分のほかに通常化粧品原料として用いられる他の成分を本発明の効果を損なわない範囲で加えることができる。このような任意成分としては、炭化水素類、動植物油脂、高級脂肪酸類、有機溶剤、浸透促進剤、カチオン性界面活性剤、天然又は合成の高分子、高級アルコール類、エーテル類、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、蛋白誘導体、アミノ酸類、防腐剤、キレート剤、安定化剤、酸化防止剤、植物性抽出物、生薬抽出物、ビタミン類、色素、香料、紫外線吸収剤が挙げられる。

【0033】本発明の毛髪用染色剤組成物は、通常の方法に従って製造することができ、1 剤式、アルカリ剤を含有する組成物と酸化剤を含有する組成物からなる2 剤式、あるいはこれに過硫酸塩等の粉末状の酸化剤を加えた3 剤式の形態とすることができる。2 剤式又は3 剤式の場合、直接染料(1)は、上記組成物のどちらか一方、あるいは両方に配合することができる。本発明の毛髪用染色剤組成物は、1 剤式の場合は直接毛髪に塗布することにより使用され、2 剤式又は3 剤式の場合は染毛時にこれらを混合し毛髪に塗布することにより使用される。【0034】またその形態は特に限定されず、例えば、粉末状、透明液状、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、エアゾール、エアゾールフォーム状等とすることができる。粘度は、毛髪に適用する段階で、2000~10000mPa·sが好ましい。

[0035]

【実施例】以下の実施例において使用した化合物は以下

のとおりである。 【0036】 【化4】

【0037】実施例1~5 常法に従い、表1に示す染毛剤を調製した。 【0038】 【表1】

		実施例				
		1	2	3	4	5
·	染料〔化合物(a)〕	0.2		0.15	0.1	
·	染料(化合物(b))		0.5		0.1	0,2
ŀ	染料(化合物(の)	1		0.15	0.1	0.05
	染料(ベーシックブルー7)			0.1	0.1	
ļ	エタノール		5		5	5
	プロピレングリコール			5		5
· ·	ジエチレングリコールモノエチルエーテル		10			
	グアーガム	1				
	ヒドロキシプロピルグアーガム		1	1	1	1
	ガフクアット734(アイエスピージャパン社製)	1		1		
	カチナールLC100(東邦化学工業社製)		1			1
Ì	ポリエーテル変性シリコーンKF8005 (信越化学工業社製)					0.4
·	アモジメチコーン8M8702C (東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)				1.5	
·	モノエタノールアミン			0.1		
	リン酸	pH9に調整する量 変量		る量		
	香料					
	*			バランフ		
0039】実施例6~9	合計 (g)	100	40)	100		

常法に従い、表2に示す染毛剤を調製した。

【表2】

		実施例			
		6	7	8	9
	染料 ((t合物(a))	0.2		0.15	0.2
	染料 (化合物(b))		0.1	0.15	
	染料(化合物(d))		0.1		0.00
	染料(ベーシックブルー99)		0.3		
	26重量%アンモニア水		- 1	5	
	モノエタノールアミン			2	
	プロピレングリコール	8			
	ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル	24			
*	ポリオキシエチレン(2)イソステアリルエーテル	20			
1	マーコート280 (カルゴン社製、35重量%水溶液)	В			
	ポリマーJR400(ユニオン・カーパイド社製)		0.5		0.5
	アモジメチコーンSM8702C (哀レ・ダウコーニング・シリコーン社製)			2	
	ポリエーテル変性シリコーンKF8006 (信越化学工集社製)				0.5
	エデト酸四ナトリウム		0	.1	
	香料		湕	.	
	塩化アンモニウム	p	H10に#	整する	重
	*		バラ	ンス	
	35重量光過酸化水棄水		17	7.1	
第	メチルパラベン		0	.1	
2 剤	リン酸	P	H3.5K	見整する	#
	*	1	バラ	ンス	

【0041】実施例10~12 常法に従い、表3に示す染毛剤を調製した。 【0042】 【表3】

			実施例	
	•	10	11	12
	トルエン-2,5-ジアミン	1.9	1	
	パラアミノフェノール			1
	レゾルシン	2		
	パラアミノオルトクレゾール			1.1
	2,4-ジアミノフェノキシエタノール		1.37	
	染料(化合物(a))	0.05		
	森将〔化合物(b)〕		0.15	
	条料(化合物(c))			0.1
	28室量光アンモニア水	5		
	モノエタノールアミン	2		
第	プロピレングリコール	8		
1	ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル		24	
剤	ポリオキシエチレン(2)イソステアリルエーテル		20	
	マーコート280 (カルゴン社製、35団星%水溶液)	8		
	ポリマーJR400(ユニオン・カーパイド社製)	Ī	0.5	
	アモジメチコーンSM8702C (東レ・ダウコーニング・シリコーン社種)			2
	亜硫酸ナトリウム		0.05	
	アスコルビン陸		0.5	
	エデト酸四ナトリウム]	0.1	
	香料		速量	
	塩化アンモニウム	pH10	に調整す	る量
	*	l	バランス	
	35重量%過酸化水牽水	17.1		
第 2	メチルパラベン	0.1		
剤	リン酸	pH3.	5に開整す	る量
	水		バランス	

【0043】実施例13		ポリオキシエチレン(2)セチルエーテル	3. 5
常法に従い、以下の染毛剤を調製した。		塩化ステアリルトリメチルアンモニウ	A 2
(第1剤)	(重量%)	流動パラフィン	0. 5
パラアミノフェノール	1	亜硫酸ナトリウム	0. 05
パラアミノオルトクレゾール	1.1	アスコルビン酸	0. 5
化合物(c)	0. 1	エデト酸四ナトリウム	0. 1
28重量%アンモニア水	5	香料	適量
モノエタノールアミン	2	塩化アンモニウム	pH10に調整する量
セタノール	8. 5	水	パランス
ポリオキシエチレン(40)セチルエーテル	3	[0044]	
(第2剤)		(重量%)	
35重量%過酸化水乳	秦水	17.1	
メチルパラベン		0. 1	
リン酸		pH3.5に調整する量	
水		パランス	
[0045]		性、耐摩擦性、耐熱性を示し、かつ保	存した場合でも剤

【発明の効果】本発明の毛髪用染色剤組成物は、毛髪の 染色力が極めて高く、優れた耐光性、耐洗浄性、耐汗 性、耐摩擦性、耐熱性を示し、かつ保存した場合でも剤 の色調変化が少ない。

フロントページの続き

(72) 発明者 大橋 幸浩 東京都墨田区文花 2 — 1 — 3 花王株式会 社研究所内 AC083 AB012 AB082 AB332 AB352 AB412 AC022 AC072 AC102 AC122 AC182 AC482 AC532 AC542 AC552 AC692 AC851 AC852 AD132 AD152 AD162 AD352 AD642 CC36 DD23 DD27 EE01 EE06 EE26 4H057 AA01 BA03 BA09 CA07 CB34 CB45 CB46 CB49 CB52 CB59 CB61 CC02 DA01 DA21

JAPIO (c) 2005 JPO & JAPIO. All rights reserved. 07066877 HAIR DYE COMPOSITION

Pub. No.: 2001-294519 [JP 2001294519 A] Published: October 23, 2001 (20011023)

Inventor: HAMADA HIROICHI

Applicant: KAO CORP

Application No.: 2000-113305 [JP 2000113305]

Filed: April 14, 2000 (20000414)

International Class: A61K-007/13; D06P-003/04

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hair dye composition providing a bright and vivid hair after the hair is dyed.

SOLUTION: This hair dye composition comprises (A) a fluorescent whitening dye and (B) a direct dye.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-294519 (P2001-294519A)

(43)公開日 平成13年10月23日(2001.10.23)

(51) Int.Cl. ⁷		酸別記号	FΙ		テーマコート (参考)
A61K	7/13		A61K	7/13	4 C 0 8 3
D06P	3/04	•	D06P	3/04	B 4H057
	·			•	D
				•	F
					Н
			審查請求	未請求請求項の数	3 OL (全 6 頁)
(21) 出願番号	,	特顧2000-113305(P2000-113305)	(71)出顧人	000000918 花王株式会社	
(22)出顧日		平成12年4月14日(2000.4.14)	1		茅場町1丁目14番10号
(22) [[[[]]]			(72)発明者	浜田 博一 東京都墨田区文花2 社研究所内	
*			(74)代理人	100068700	:

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染毛剤組成物

(57)【要約】

【解決手段】 (A) 蛍光増白染料及び(B) 直接染料 を含有する染毛剤組成物。

【効果】 本発明染毛剤組成物を用いれば、染色後の毛 髪が明るく、かつあざやかになる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 蛍光増白染料及び(B) 直接染料 を含有する染毛剤組成物。

【請求項2】 (B) 直接染料が、酸性染料及び塩基性 染料から選ばれる1種又は2種以上である請求項1記載 の染毛剤組成物。

【請求項3】 更に (C) 一般式 (1) ~ (4) で表わされる化合物から選択される1種以上の化合物を含有するものである請求項1又は2記載の染毛剤組成物。

【化1】

$$R^1$$
 R^2 $(OCH_2CHR^3)_aOH$ (1)

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はメトキシ基を示し、 R^2 は単結合、メチレン基又エチレン基を示し、 R^3 は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、aは $0\sim2$ の整数を示す)

【化2】

(式中、 R^4 R 示 来原子 2 C 以 2 人 は 4 子 ル 基 を示し、 R^5 は 炭素数 $1 \sim 4$ の 直鎖又は 分 岐鎖のアルキル基 を示し、 R^6 は 水 素原子 又 は 炭素数 $1 \sim 4$ の 直鎖又 は 分 岐鎖のアルキル基を示し、 R^6 は 水 素原子 又 は 炭素数 $1 \sim 4$ の 直鎖又 は 分 以 負債のアルキル基を示し、 R^6 は $1 \sim 3$ の 整数を 示す)

$$\bigcap_{\substack{N \\ \mathbb{R}^7}} O \qquad (3)$$

(式中、 R^7 は炭素数 $1 \sim 18$ の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す)

【化4】

(式中、R⁸は水素原子、メチル基又はエチル基を示す)。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、明るく、あざやかな色に染めることのできる染毛剤組成物に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に 直接染料を用いる染毛剤の場合には、明るくあざやかな 色に染めることができないという欠点があった。 更に染 料が色落ちしやすいという欠点もあった。 また市販のつ や出し剤を併用した場合でもつやは出るが、毛髪の色を 明るくあざやかにはできなかった。

[0003]

【課題を解決するための手段】そこで本発明者は、直接 染料による染毛効果を向上させるべく種々検討した結 果、直接染料に、それ自体は無色である蛍光増白染料を 組み合せれば、全く意外にも明るく、あざやかな色に染 めることができ、同時に色落ちしにくい染毛剤が得られ ることを見出した。

【0004】すなわち、本発明は(A)蛍光増白染料及び(B)直接染料を含有する染毛剤組成物を提供するものである。

[0005]

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)蛍光増白染料とは、近紫外部(330~380nm)の光を吸収し、可視部の短波長領域(400~450nm)に紫ないし青色の蛍光を発する白色ないし淡黄色染料であり、これ自体では無色に見えるものである。当該蛍光増白染料の化粧料への応用例としては、毛髪への光沢付与方法(特開平9-183714号)や髪に光沢を与えるためのシャンプー(特公昭48-17362号)等があるが、染毛剤への応用例、ひいては直接染料との組み合せによりいかなる作用が出現するかについては全く知られていない。

【0006】(A) 蛍光増白染料としては、ジスチルビ フェニリルやトリアジニルアミノスチルベン系等のスチ ルベン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ナフタルイ ミド誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ピラゾリン誘 導体、クマリン誘導体等が挙げられる。市販品として は、チノパールCBS-X、チノパールMSP、ユピテ ックスBHT、ユピテックスNFW450%、ユピテッ クス2B (チバスペシャルティケミカルス社製) 等のス チルベン誘導体:チノパールAMS-GX、チノパール 5BM-GX、チノパールUNPA-GX (チバスペシ ャルティケミカルス社製) 等のトリアジニルアミノスチ ルベン誘導体;ユビテックスWG-01 (チバスペシャ ルティケミカルス社製)等のピラゾリン誘導体;ユピテ ックスBAC(チバスペシャルティケミカルス社製)等 のカチオン化イミダゾール誘導体;ユピテックスEM T、ユピテックスEBF250%(チパスペシャルティ ケミカルス社製)等のオキサゾールやピレン誘導体;チ ノパールSWN(チバスペシャルティケミカルス社製) 等のクマリン誘導体が挙げられる。

【0007】これらの(A) 蛍光増白染料は、2種以上を用いるこもでき、染め上がりの明るさ、あざやかさの点から、本発明染毛剤組成中に合計で0.001~5重量%、特に0.005~4重量%、更に0.01~4重量%含有させるのが好ましい。

【0008】本発明染毛剤組成物に用いられる成分

(B) の直接染料としては、ニトロ染料、キノン染料、アゾ染料、アジン染料、アクリジン染料、オキサジン染料、トリフェニルメタン染料、キノリン染料、ザンセン

染料、インジゴイド染料、スチルベン染料、チアゾール 染料、更に天然染料等が挙げられる。これらのうち、酸 性染料又は塩基性染料が、非イオン性の染料に比べ、染 色性及び堅牢性の点から好ましい。

【0009】酸性染料としては、例えば赤色2号(C.I. 16185) 、赤色3号 (C. I. 45430) 、赤色102号 (C. I. 16255) 、赤色104号の(1) (C. I. 45410)、赤色1 05号の(1) (C. I. 45440)、赤色106号 (C. I. 451 00) 、黄色4号 (C. I. 19140) 、黄色5号 (C. I. 1598 5) 、緑色3号 (C. I. 42053) 、青色1号 (C. I. 4209 0) 、青色2号 (C. I. 73015) 、赤色201号 (C. I. 1585 0) 、赤色227号 (C.I.17200) 、赤色230号の (1) (C. I. 45380)、赤色231号(C. I. 45410)、赤 色232号 (C. I. 45440)、だいだい色205号 (C. I. 1 5510) 、だいだい色207号 (C.I.45425)、黄色20 2号の(1) (C. I. 45350)、黄色203号 (C. I. 4700 5) 、緑色201号 (C.I.61570) 、緑色204号 (C.I. 59040) 、緑色205号 (C.I.42095) 、青色202号 (C. I. 42052) 、青色205号 (C. I. 42090) 、かっ色2 0 1号 (C. I. 20170) 、赤色4 0 1号 (C. I. 45190) 、赤 色502号 (C. I. 16155) 、赤色503号 (C. I. 1615 0) 、赤色504号 (C.I.14700) 、赤色506号 (C.I. 15620) 、だいだい色402号 (C. I. 14600) 、黄色40 2号 (C. I. 18950) 、黄色403号の(1) (C. I. 1031 6) 、黄色406号 (C.I.13065) 、黄色407号 (C.I. 18820) 、緑色401号 (C.I.10020) 、緑色402号 (C. I. 42085) 、紫色401号 (C. I. 60730) 、黒色40 1号 (C. I. 20470) 、アシッドブラック52 (C. I. 1571 1)、アシッドブルー1 (C. I. 42045)、アシッドブルー 3 (C. I. 42051) 、アシッドブルー62 (C. I. 62045) 、 アシッドプラウン13 (C. I. 10410)、アシッドグリー ン50 (C. I. 44090)、アシッドオレンジ3 (C. I. 1038 5) 、アシッドオレンジ6 (C. I. 14270) 、アシッドレッ ド14 (C. I. 14720)、アシッドレッド35 (C. I. 1806 5) 、アシッドレッド73 (C. I. 27290) 、アシッドレッ ド184 (C. I. 15685) 、ブリリアントプラック1 (C. I. 28440) 等が挙げられる。

【0010】塩基性染料としては、例えばベーシックブルー7 (C. I. 42595)、ベーシックブルー26 (C. I. 44045)、ベーシックブルー99 (C. I. 56059)、ベーシックバイオレット10 (C. I. 45170)、ベーシックバイオレット10 (C. I. 45170)、ベーシックブラウン16 (C. I. 12250)、ベーシックブラウン17 (C. I. 12251)、ベーシックレッド2 (C. I. 50240)、ベーシックレッド22 (C. I. 11055)、ベーシックレッド76 (C. I. 12245)、ベーシックレッド118 (C. I. 12251:1)、ベーシックイエロー57 (C. I. 12719);特公昭58-2204号、特開平9-118832号等に記載されている、芳香環の側鎖に4級化窒素原子を含有する塩基性染料;特表平10-502946号、特開平10-182379号等に記載されている、次式

で表わされる、非局在化していても良い4級化窒素原子及び-Z=N-結合(Zは窒素原子又は-CH-基を示す)を含有する塩基性染料などが挙げられる。

【0011】 【化5】

$$H_3C-N^{+}$$
 $CH=N-N-CH_3SO_4^{-}$

$$H_3C-N^+$$
 $CH=N-N^ CH_3$ $CH_3SO_4^-$

$$H_3C-N^+$$
 $N=N$ $N=N$ CH_3 $C\ell^-$

$$\begin{array}{c|c} & CH_3 \\ \hline \begin{pmatrix} & & \\ + & & \\$$

$$\begin{array}{c|c}
N & CH_3 \\
N & N=N & C\ell^{-1}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
NH_2 & C\ell^{-1}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & CH_3 \\
N & N=N \\
N & CH_3
\end{array}$$

$$NH - NH_2 \quad C\ell^{-1}$$

【0012】また、酸性染料及び塩基性染料以外の直接 染料としては、例えば2ーアミノー3ーニトロフェノー ル、2ーアミノー4ーニトロフェノール、2ーアミノー 5ーニトロフェノール、4ーアミノー3ーニトロフェノー ール、2ーアミノー6ークロロー4ーニトロフェノー ル、4ーヒドロキシプロピルアミノー3ーニトロフェノー ル、3ーニトロパラヒドロキシエチルアミノフェノー ル、2ーニトロパラフェニレンジアミン、4ーニトロオ ルトフェニレンジアミン、4ーニトロオ アミン、6ーニトロオルトトルイジン、6ーニトロパラ トルイジン、N、N'ービス(2ーヒドロキシエチル)-2ー

ニトロパラフェニレンジアミン、2-クロロー5-ニト ローN-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、2 ーニトロー5ーグリセリルメチルアニリン、3ーメチル アミノー4ーニトロフェノキシエタノール、N-エチル -3-ニトロPABA、ピクラミン酸、2-ヒドロキシ エチルピクラミン酸、4-ニトロフェニルアミノエチル ウレア、紫色201号 (C.I.60725)、ソルベントイエ ロー44 (C. I. 56200)、ディスパーズレッド17 (C. I. 11210) 、ディスパーズバイオレット1 (C. I. 6110) 0) 、ディスパーズバイオレット4 (C. I. 61105) ディス パーズブルー3 (C. I. 61505)、ディスパーズブルー7 (C. I. 62500) 、HCプルーNo. 2、HCプルーNo. 8、 HCオレンジNo. 1、HCオレンジNo. 2、HCレッドN o. 1、HCレッドNo. 3、HCレッドNo. 7、HCレッ FNo. 8、HCレッドNo. 10、HCレッドNo. 11、H CレッドNo. 13、HCレッドNo. 16、HCパイオレッ トNo. 2、HCイエローNo. 2、HCイエローNo. 5、H CイエローNo. 6、HCイエローNo. 7、HCイエローN o. 9、HCイエローNo. 12等が挙げられる。

【0013】成分(B)の直接染料は、2種以上を用いることもでき、染毛剤組成物中の含有量は、所望の染毛力等により異なるが、全組成中に合計で0.001~5重量%、特に0.005~5重量%、更に0.01~4重量%含有させるのが好ましい。

【0014】本発明染毛剤組成物には、染毛効果及び明るさやあざやかさを更に向上させる目的で、浸透促進溶剤、特に(C)一般式(1)~(4)で表わされる化合物から選択される1種以上の化合物を含有させるのが好ましい。

【0015】 【化6】

$$R^1$$
— R^2 — $(OCH_2CHR^3)_aOH$ (1)

【0016】(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はメトキシ基を示し、 R^2 は単結合、メチレン基又エチレン基を示し、 R^3 は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、aは $0\sim2$ の整数を示す)

【0017】 【化7】

【0018】R⁵(式炉CL では水 凝原子、火子ル基又はエチル基を示し、R⁵は炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、R⁶は水素原子又は炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、bは1~3の整数を示す)

【0019】 【化8】

【0020】 (式中、R⁷は炭素数1~18の直鎖又は 分岐鎖のアルキル基を示す)

【0021】 【化9】

【0022】 (式中、R⁸は水素原子、メチル基又はエ チル基を示す)。

【0023】本発明で用いる成分(C)の化合物のうち、一般式(1)で表わされるものとしては、ベンジルアルコール、2ーベンジルオキシエタノール等が挙げられる。一般式(2)中、 R^5 及び R^6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。化合物(2)としては、 $2-n-プトキシエタノール、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。一般式(3)中、<math>R^7$ としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基等の炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基が好ましく、化合物(3)としては、N-メチル- 2 - ピロリドン等が挙げられる。一般式(4)としては、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

【0024】成分(C)の化合物は2 種以上を用いることもでき、全組成中に合計で $0.5\sim50$ 重量%、特に $1\sim40$ 重量%、更に、 $5\sim30$ 重量%含有させるのが好ましい。

【0025】本発明染毛剤組成物には、塗布性、操作性等を向上させる目的で(D)水溶性高分子を含有させるのが好ましい。当該(D)水溶性高分子としては、グアーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、カラヤガム、アラビアガム、トラガロントガム、キサンタンガム等の天然高分子;ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、カルボキシメチルセルロース系高分子;ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー等の合成高分子;アルキレンオキシド変性キサンタンガム等が挙げられる。このうち、ヒドロキシエチルセルロース、キサンタンガム、アルキレンオキシド変性キサンタンガムが特に好ましい。

【0026】これらの(D)水溶性高分子は2種以上を用いることもでき、合計で染毛剤組成物の粘度を1000~50000mPa·sとする量、特に0.1~1010 重量%、更に0.5~510 重量%含有させるのが好ましい

【0027】本発明の染毛剤組成物のpHは、成分(B)として主に酸性染料を用いる場合にはpH2~6、特にpH2.5~4が好ましく、成分(B)として主に塩基性染料を用いる場合には、pH6~11、特にpH7~10が好ましい。pHがこれらの範囲であれば、十分な染色効果が得られるとともに、皮膚への刺激の問題もなく好ましい。これらのpHの調整は、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、フマル酸、リンゴ酸等の有機酸;リン酸、塩酸、等の無機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリを適宜組み合せて行うのが好ましい。

【0028】本発明の染毛剤組成物には、前記成分のほか、通常の化粧品等に用いられる成分、例えば界面活性剤、カチオン性重合体、低級アルコール、ポリオール、油性成分、シリコーン誘導体、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、殺菌剤、噴射剤等を、適宜配合でき、通常の方法に従って製造され、非酸化型の染毛剤組成物とすることができる。その形態としては、ジェルタイプ、液状タイプ、ムースタイプ等が挙げられる。

【0029】本発明の染毛剤組成物を使用するには、例 えば櫛やプラシ等に適量を受け取って頭髪に塗布し、塗 布後1~30分間程度放置してから洗い流せば良い。

[0030]

【実施例】実施例1

表1に示す染毛剤組成物を常法により製造した。得られた組成物2gをヤギ毛1gに均一に強布し、25℃の室内で15分間放置した後、濯ぎ流し、次いで表2の組成のシャンプーで洗浄し、乾燥した。このヤギ毛についてし値、a値、b値を、色彩色差計(ミノルタ CR-300)を用いて測定した。

【0031】また専門パネラー10名による色の評価を行い、色が明るく鮮やか:5点、色がやや明るく、鮮やか:3点、色が暗くくすむ:1点とし、評価を行った。この平均点4点以上を \odot 、2.5点以上をO、2.4点以下を Δ とし、パネラー評価を記入した。得られた結果を表1に示す。

【0032】 【表1】

(哲學%)

				(44
		本発明品	1	比較品
	1	2	3	1
チノパールCBS-X(100%)	0.5	3	-	
ユピテックスBAC(18%)	-	-	8	_
黒色401号	0.1	0.1	0.1	0.1
紫401号	0. 02	0.02	0.02	0.02
橙色205号	0.3	0.3	0.3	0.3
赤色227号	0.02	0.02	0.02	0.02
プロピレンカーポネート	15	15	15	15
ポリエーテル変性シリコーン	1	1	1	1
エタノール	4	6	10	10
乳酸	3. 5	3.5	3.5	3.5
液体苛性ソーダ	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整
ヒドロキシエチルセルロース	1.5	1.5	1.5	1. 5
精製水	パランス	パランス	パランス	パランス
L	53.63	62.13	62. 24	40.5
a	14.64	19. 87	17.5	12. 3
b	26.78	28. 07	31.16	20. 85
ΔE(比較例との差)	14.5958008	24. 02686	24.61633	_
パネラー評価	0	0	0	Δ

 $\Delta E: \sqrt{(L_2-L_1)^2+(a_2-a_1)^2+(b_2-b_1)^2}$ (L_1 , a_1 , b_1 は比較品の値、 L_2 , a_2 , b_2 は本発明品の値) チノパールCBS-4:4,4'-ジスチリルピフェニル誘導体(チパスペシャルケミカルズ) ユビテックスBAC:ペンズイミダゾール誘導体(チパスペシャルケミカルズ)

[0033]

【表2】

 ラウリル硫酸トリエタノールアミン
 15 (重量%)

 ラウリン酸ジエタノールアミン
 1

 EDTA-2Na
 0.5

 安息音酸ナトリウム
 0.5

 クエン酸
 適量 (pH5.5に関整)

【0034】表1より、直接染料に蛍光増白染料を併用すると、直接染料単独の場合に比べて、明るさを示す基準ΔΕが顕著に増大し、飛躍的に色が明るくなっている

ことがわかる。更に、明るさが向上したことに伴い、色があざやかに見える効果が得られることがわかった。 【0035】このヤギ毛を、更に、表2に示すシャンプ

ー (2.5g) で洗浄を5回行い、乾燥した。このヤギ 毛についてL値、a値、b値を上記と同様に測定した。 その結果、表3に示すように、本発明品1は色落ちしに くいことがわかった。

[0036]

【表3】

	ΔΕ
本発明品 1	1. 6
比較品1	3. 7

[0037]

【発明の効果】本発明染毛剤組成物を用いれば、染色後 の毛髪が明るく、かつあざやかになる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4C083 AB032 AC032 AC102 AC171 AC302 AC792 AC841 AC842 AC851 AC852 AD162 AD282 BB21 CC36 DD23 EE06 EE07 EE26

> 4H057 AA01 BA01 BA02 BA03 BA04 CA37 CB16 CB19 CB27 CC02 DA01 DA21